

61

Int. Cl.:

C7c, 3/10

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

62

Deutsche Kl.:

12 o, 19/01

1
9
1

BEST AVAILABLE COPY

10

11

21

22

43

44

45

Patentschrift 1 443 927

Aktenzeichen: P 14 43 927.1-42 (G 36169)

Anmeldetag: 18. Oktober 1962

Offenlegungstag: 12. Dezember 1968

Auslegetag: 11. Juni 1970

Ausgabetag: 14. September 1972

Patentschrift weicht von der Auslegeschrift ab

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

21. November 1961

33

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

153815

54

Bezeichnung:

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von überwiegend geradkettigen α -Olefinen mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen durch Polymerisieren von Äthylen in Gegenwart von Trialkylaluminium als Katalysator

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

73

Patentiert für:

Gulf Research & Development Company, Pittsburgh, Pa. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Jacobsohn, Dr. Kurt, Patentanwalt, 8042 Schleißheim

72

Als Erfinder benannt:

Fernald, Herbert Byron, Glenshaw; Gwynn, Bernard Henry, Gibsonia
Kresge, Alfred Norman, Verona; Pa. (V. St. A.)

66

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-PS 878 560

Brennstoffchemie, Bd. 41, 1960,

S. 321 bis 325

Angewandte Chemie, Bd. 72, 1960,

S. 829 bis 835

In Betracht gezogene ältere Patente:

Deutsches Patent 1 190 930

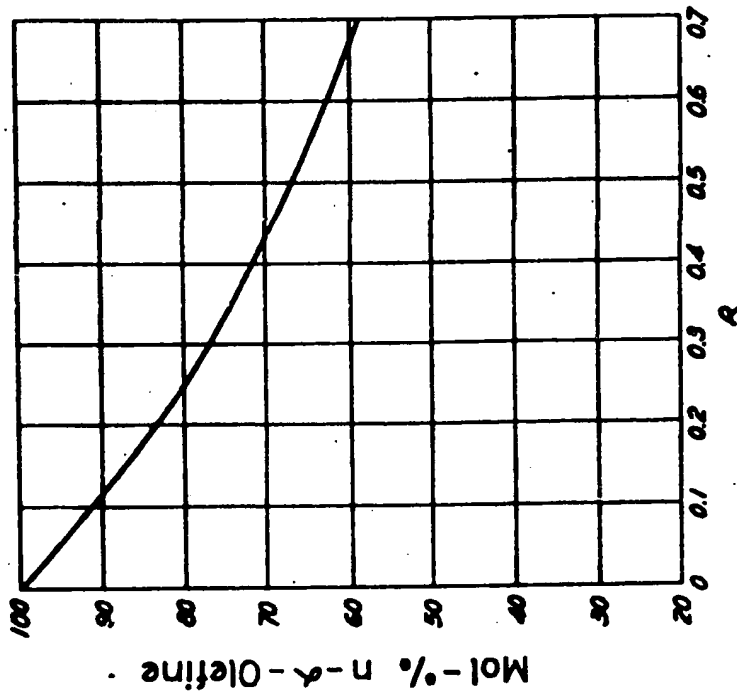


Fig. 2

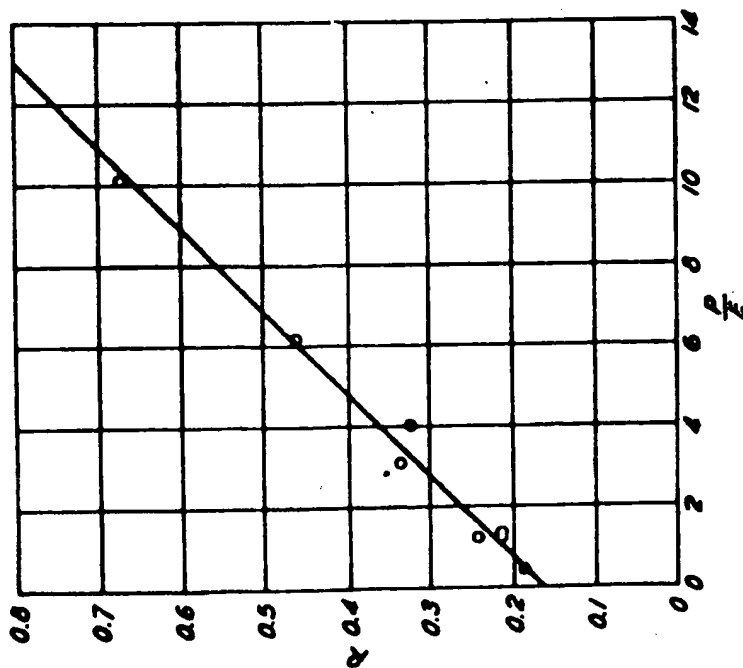


Fig. 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von überwiegend geradkettigen α -Olefinen mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen durch Polymerisieren von Äthylen in Gegenwart von Trialkylaluminium als Katalysator bei erhöhten Temperaturen und Drücken in einem langgestreckten, röhrenförmigen Reaktionsgefäß.

Die katalytische Polymerisation von Äthylen in Gegenwart von Trialkylaluminium mit dem Ziel der Gewinnung geradkettiger α -Olefine ist seit längerer Zeit bekannt. Im einschlägigen Schrifttum (Angewandte Chemie, Jg. 72, 1960, S. 829 bis 835; Brennstoff-Chemie, Jg. 41, 1960, S. 321 bis 325) wird dieses Verfahren in einstufiger Ausführungsform als nur beschränkt brauchbar bezeichnet und ein zweistufiges Verfahren beschrieben, bei dem in der ersten Stufe die sogenannte »Aufbaureaktion« (Anlagerung von Äthylen an Trialkylaluminium) und in der zweiten Stufe die sogenannte »Verdrängungsreaktion« (Spaltung von Trialkylaluminium in Dialkylaluminiumhydrid und Olefin) stattfindet. Von dem zweistufigen Verfahren, dessen zweite Stufe zunächst in Gegenwart von Nickel als Katalysator durchgeführt wurde, wird ausgeführt, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung steigern läßt, daß dann aber eine Neigung zur Entartung auftritt, indem die Reaktionswärme schlagartig frei wird und der Reaktorinhalt sich zersetzt. Verhindert man die explosive Selbstzersetzung durch genügende Wärmeabführung, so kommt es bei Temperaturen über 120° C in verstärktem Maße zur Abspaltung von Olefinen, die dann mit Trialkylaluminium unter Bildung unerwünschter verzweigt-kettiger Olefine reagieren.

Als Verbesserung wird ein zweistufiges Verfahren beschrieben, bei dem die Aufbaureaktion in einer langen, gut gekühlten Reaktionsschlange aus Kupferrohr, deren Windungen ein Gefälle von 3% aufweisen und senkrecht übereinander angeordnet sind, bei etwa 100 bis 150 at und Temperaturen von 160 bis 170° C durchgeführt wird, wobei das Reaktionsgemisch oben ein- und unten austritt, während die Verdrängungsreaktion ohne Katalysator in einer 5 mm weiten, 18 m langen Stahlspirale bei 300 bis 350° C, 10 at und einer Strömungsgeschwindigkeit durch die Spirale von etwa 100 km/Std. durchgeführt wird. Unter diesen Umständen sollen durch Polymerisation von Äthylen vorwiegend geradkettige α -Olefine erhältlich sein; jedoch hat das Verfahren den Nachteil, daß es in zwei gesonderten und besonders konstruierten Reaktionsgefäßen unter sehr unterschiedlichen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden muß.

Gemäß einem älteren Vorschlag (deutsches Patent 1 190 930) wird die Polymerisation von Äthylen in Gegenwart von Trialkylaluminium als Katalysator kontinuierlich und einstufig bei Temperaturen von 225 bis 350° C, Drücken von über 25 at und Verweilzeiten von 0,1 Sekunde bis 20 Minuten in einer Reaktionsschlange mit einer wärmeabführenden Oberfläche von mindestens 1, vorzugsweise 2 bis 10 cm² je Kubikzentimeter Rauminhalt durchgeführt. Bei der nach diesem Verfahren verwendeten Reaktionsschlange wird lediglich auf die Bemessung hinsichtlich der zum Wärmeaustausch zur Verfügung stehenden Oberfläche abgestellt; die in der Zeichnung des Patents dargestellte Reaktionsschlange besteht aus einer Anzahl von senkrecht übereinanderliegenden Windungen, wobei das Reaktionsgemisch in die oberste Windung

eingeleitet und aus der untersten Windung abgezogen wird. Diese Bauart und das Bestreben, eine möglichst wirksame Wärmeabführung zu erzielen, sprechen zugunsten einer turbulenten Strömung in der Reaktionsschlange und einer Vermischung der an verschiedenen Stellen der Reaktionsschlange entstehenden Produkte. Bei der Polymerisation von Äthylen bildet sich nach den Ausführungsbeispielen des Patents bei Drücken von 25 bis 100 atü und Temperaturen von 300 bis 320° C als einziges Reaktionsprodukt Buten, während die bei Drücken von 100 bis 300 atü und Temperaturen von 225 bis 260 atü entstehenden α -Olefine zu etwa 20 bis 39 Gewichtsprozent aus Buten und zu etwa 57 bis 74 Gewichtsprozent aus höheren geradkettigen α -Olefinen bestehen, wobei der Gesamtgehalt des Produktes an geradkettigen α -Olefinen etwa 94 bis 96 Gewichtsprozent beträgt. Offenbar können hohe Ausbeuten an geradkettigen α -Olefinen bei dem älteren Verfahren aber nur bei verhältnismäßig hohen Temperaturen von mindestens 225° C erzielt werden, weil die Bildung höherer geradkettiger α -Olefine als Buten-(1) nur durch Anlagerung von Äthylen an bereits zuvor als Produkt entstandene geradkettige α -Olefine möglich ist und diese Reaktion durch höhere Temperaturen begünstigt wird, während bei niedrigeren Reaktionstemperaturen in zunehmendem Maße auch eine Zusammenlegung mehrerer als Produkt entstandener geradkettiger α -Olefine unter Bildung verzweigt-kettiger α -Olefine stattfindet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die katalytische Polymerisation von Äthylen kontinuierlich bei niedrigeren Temperaturen, die an sich die Entstehung verzweigt-kettiger α -Olefine begünstigen, unter solchen Bedingungen durchzuführen, daß dabei geradkettige α -Olefine in hoher Ausbeute entstehen, mit anderen Worten: die Selektivität der katalytischen Polymerisation des Äthylens für die Bildung geradkettiger α -Olefine bei niedrigeren als den bisher beim einstufigen Verfahren angewandten Temperaturen zu erhöhen.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die Polymerisation in Gegenwart von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ bis etwa $1 \cdot 10^{-2}$ Mol Katalysator je Mol Äthylen bei Temperaturen von etwa 180 bis 220° C und Drücken über etwa 70 atü, insbesondere von mindestens etwa 140 atü, bei einem Umwandlungsgrad von mindestens 30,4% unter solchen Bedingungen durchführt, daß eine Rückvermischung des durch das Reaktionsgefäß strömenden Reaktionsgemisches unterbunden wird.

Als Reaktionsgefäß wird bei dem Verfahren gemäß der Erfindung ein langgestrecktes röhrenförmiges Reaktionsgefäß verwendet, in dem nur eine geringe oder überhaupt keine Rückvermischung des Inhalts stattfindet und das vorzugsweise einen Längenfaktor (Verhältnis von Länge zu lichter Weite) von mehr als 5 aufweist.

Als Katalysator werden in bekannter Weise Trialkylaluminiumverbindungen, wie $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ oder $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, verwendet.

Vorzugsweise wird der Katalysator zusammen mit etwa 70 bis 99 Gewichtsprozent (bezogen auf den Katalysator) eines inerten Kohlenwasserstoffs als Lösungsmittel verwendet. Derartige Lösungsmittel sind z. B. gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe (n-Pentan, Isopentan, Hexan, n-Heptan, Isooctan,

n-Dodecan, Merusöl, Paraffinöle, Leuchtöl usw.), alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, Cyclopentan usw., aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol usw. Erreger, Aktivatoren oder Inhibitoren (außer den oben definierten Katalysatoren) sind bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht erforderlich; man erhält über den ganzen Bereich der entstehenden Polymerisate hinweg ein Produkt mit einem hohen Gehalt an geradkettigen α -Olefinen. Die Menge des angewandten Katalysators beträgt etwa $1 \cdot 10^{-4}$ bis etwa $1 \cdot 10^{-2}$ Mol je Mol Äthylen.

Die Umsetzung kann bei etwa 180 bis 220°C durchgeführt werden. Der obere Bereich des angewandten Druckes ist nicht kritisch und kann sogar bei 1000 at oder noch höher liegen; der untere Bereich jedoch ist ausschlaggebend und muß mindestens etwa 70 atü betragen; vorzugsweise beträgt er mindestens etwa 140 atü.

Wenn die Reaktion beendet werden soll, wird der Katalysator entaktiviert, und die gewünschten Anteile des Gesamtprodukts werden gewonnen. Das Gesamtprodukt wird auf Raumtemperatur und Atmosphärendruck gebracht, wobei die gasförmigen Olefine entweichen. Der Katalysator wird z. B. durch Behandlung mit einer stöchiometrischen Menge Säure, Base, Wasser oder Alkohol entaktiviert. Verwendet man hierzu eine Säure oder Base, so bildet sich eine wäßrige Schicht, die dann von der organischen Schicht getrennt wird, und der Rest einschließlich des Lösungsmittels kann durch Destillation in seine Bestandteile zerlegt

werden. Gegebenenfalls kann der Katalysator durch Behandeln mit Sauerstoff oder Halogenen oder beliebigen anderen Stoffen entaktiviert werden, die mit den metallorganischen Verbindungen reagieren und ihre katalytische Wirksamkeit zerstören.

Zur Erläuterung der Erfindung wurden folgende Versuche angestellt: Ein 860 ml fassender Autoklav, der mit einem Rührer ausgestattet ist, um den Inhalt in praktisch homogenem Zustand zu halten und der auf einer Temperatur von 200°C und einem Überdruck von 280 kg/cm² gehalten wird, wird im Verlauf von 10,25 Stunden kontinuierlich mit 31,0 g eines Gemisches aus 94,35 Gewichtsprozent Äthylen, 4,45 Gewichtsprozent Heptan als Lösungsmittel und 1,20 Gewichtsprozent Aluminiumtriäthyl je Minute beschickt. Aus dem Autoklav werden fortlaufend 31,0 g Produkt je Minute abgezogen. Das Produkt wird fortlaufend einer auf 54,5°C und Atmosphärendruck gehaltenen Gas-Flüssigkeits-Trennvorrichtung zugeführt. Die abströmenden Gase werden gemessen und analysiert. Das flüssige Reaktionsprodukt wird mit 10 Gewichtsprozent 20%iger wäßriger Schwefelsäure hydrolysiert, um den Katalysator zu zerstören. Die organische Schicht wird mit einem gleichen Volumen Wasser gewaschen und mit wasserfreier Calciumsulfat getrocknet. Ähnliche Versuche werden bei verschiedenen Verhältnissen von Gesamtpolymerisatmenge zu nicht umgesetztem Äthylen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

	Versuch Nr.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$\frac{V}{F} = \frac{\text{(Volumen des Reaktionsgefäßes, ml)}}{\text{(Gesamtbeschickung, g/Std.)}}$	0,463	0,558	0,549	0,507	0,585	0,617	0,672	0,724
Gewichtsprozent Katalysator in der Beschickung	1,20	1,57	1,41	1,44	1,62	1,73	1,80	1,96
Gewichtsprozent Lösungsmittel in der Beschickung	4,45	5,83	5,22	5,34	6,00	6,45	6,65	7,29
Gewichtsprozent Äthylen in der Beschickung	94,35	92,60	93,37	93,22	92,38	91,82	91,55	90,75
Gewichtsprozent umgesetztes Äthylen	30,4	55,5	56,4	57,5	75,6	80,1	86,1	91,0
Mol n- α -Olefinpolymerisat im Produkt	84,1	82,2	80,4	82,2	74,9	75,6	68,4	59,8
$R = \frac{\text{(Mol Olefine mit innerer Olefinbindung und verzweigt-kettige Olefine mit endständiger Olefinbindung)}}{\text{(Mol n-}\alpha\text{-Olefinpolymerisat)}}$	0,189	0,216	0,244	0,216	0,336	0,323	0,462	0,673
$\frac{P}{E} = \frac{\text{(Gewicht des Gesamt-polymerisats im Produkt)}}{\text{(Gewicht des Äthylens im Produkt)}}$	0,436	1,248	1,292	1,353	3,100	4,02	6,19	10,11

Die so erhaltenen Werte sind graphisch in Fig. 1 dargestellt, in der das Verhältnis R (Verhältnis der

Molzahl an Olefinen mit innerer Olefinbindung und verzweigt-kettigen Olefinen mit endständiger Olefin

[illegible]

Art des Reaktionsgefäßes	Anzahl der Stufen	Stufe 1			Stufe 2			Stufe 3			Stufe 4			Mol-prozent n-α-Olefine im Gesamt-polymerisationsprodukt
		x	R	Mol-prozent n-α	x	R	Mol-prozent n-α	x	R	Mol-prozent n-α	x	R	Mol-prozent n-α	
Rührautoklav	2	0,45	0,204	83,1	0,9	0,605	62,4							72,8
Rührautoklav	3	0,3	0,186	84,3	0,6	0,238	80,8	0,9	0,605	62,4				75,8
Rührautoklav	4	0,25	0,178	84,8	0,45	0,204	83,1	0,675	0,265	79,0	0,9	0,605	62,4	77,3

Aus den obigen Ausführungen ergibt sich, daß für die gleiche Menge an in Polymerisat umgewandeltem Äthylen die größte Menge an geradkettigen α-Olefinen in einer Reaktionsschlange erhalten wird. In einem einzelnen, kontinuierlich arbeitenden Rührautoklav ist die gewonnene Menge an geradkettigen α-Olefinen erheblich geringer als in einer Reaktionsschlange. Schon die Verwendung von zwei hintereinandergeschalteten, kontinuierlich arbeitenden Rührautoklaven führt zu einer deutlichen Erhöhung in der Menge der entstehenden geradkettigen α-Olefine, und diese Menge steigt weiter an, wenn man mehr kontinuierlich arbeitende Rührautoklaven hintereinanderschaltet.

Das folgende Beispiel dient zur Erläuterung der Tatsache, daß die Menge an geradkettigen α-Olefinen im Produkt bei Durchführung der Reaktion in einer Reaktionsschlange im Sinne der Erfindung immer größer ist, als wenn man die Umsetzung bei gleichem Umwandlungsgrad des Äthylens zu Polymerisat in einem einzigen, kontinuierlich arbeitenden Rührautoklav durchführt.

Beispiel

Einem Ende einer 30,9 m langen, 6,3 mm weiten

Schlange aus rostfreiem Stahl werden kontinuierlich je Minute 26,8 g eines Gemisches aus 86,50 Gewichtsprozent Äthylen, 12,05 Gewichtsprozent Heptan als Lösungsmittel und 1,45 Gewichtsprozent Aluminiumtriäthyl bei einem Druck von 280 atü und einer Temperatur von 200 C zugeführt. 26,8 g Produkt werden je Minute kontinuierlich aus dem Austrittsende der Schlange abgezogen. Das aus der Schlange abgezogene Produkt wird, wie oben beschrieben, behandelt und auf seinen α-Olefingehalt analysiert. Die Werte dieses Versuchs sowie der erhaltene α-Olefingehalt sind in der nachstehenden Tabelle III unter Versuch Nr. 12 angegeben. Ferner finden sich in Tabelle III Werte von weiteren Versuchen, die in Reaktionsrohren unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden. In den Versuchen Nr. 1 bis 22 wurde Aluminiumtriäthyl, in dem Versuch Nr. 23 Aluminiumtriisobutyl als Katalysator verwendet. In allen Versuchen war das Lösungsmittel n-Heptan. Der Wert $\frac{V}{F}$ in der Tabelle hat die gleiche Bedeutung wie in Tabelle I. Der α-Olefingehalt ist für geradkettige und verzweigte Olefine mit endständiger Olefinbindung angegeben.

Tabelle III

Versuch-Nr.	Reaktionsrohr		Temperatur C	Druck kg cm ²	Zusammensetzung der Beschickung, Gewichtsprozent			$\frac{V}{F}$	Umgesetztes Äthylen %	α-Olefingehalt des Polymerisats, Molprozent	
	Länge m	lichte Weite mm			Äthylen	Katalysator	Lösungsmittel			R ₂ H - CH ₂	R ₂ C - CH ₂
1	30,9	6,3	200	280	91,4	1,01	8,59	0,420	13,5	96,5	0
2	30,9	6,3	200	280	90,4	1,03	7,57	0,453	24,0	94,2	0
3	22,9	4,9	200	280	90,2	1,18	8,62	0,450	33,8	97,8	0
4	22,9	4,9	200	280	88,1	1,40	10,50	0,524	51,2	96,0	1,0
5	30,9	6,3	200	280	88,3	1,27	10,43	0,554	53,2	94,2	1,0
6	22,9	4,9	200	280	88,1	1,43	10,47	0,409	57,8	96,0	1,0
7	19,5	4,7	200	280	90,0	1,36	8,64	0,656	62,7	97,0	2,0
8	154,6	6,3	200	280	91,5	0,99	7,51	0,683	63,5	95,6	2,0
9	154,6	6,3	200	280	90,6	1,12	8,28	0,675	72,7	94,3	2,0
10	154,6	6,3	200	280	91,5	1,02	7,48	0,704	83,8	91,8	3,0
11	19,5	4,7	200	280	87,0	1,55	11,45	0,642	80,0	96,3	3,0
12	30,9	6,3	200	280	86,5	1,45	12,05	0,631	80,6	91,8	1,5
13	30,9	6,3	200	280	82,1	1,36	16,54	0,581	82,0	93,5	2,3
14	19,5	4,7	200	280	86,6	1,59	11,81	0,674	87,3	93,0	5,0
15	22,9	4,9	200	280	85,3	1,78	12,92	0,697	94,4	87,5	9,0
16	30,9	6,3	200	280	85,4	1,57	13,03	0,677	99,0	81,0	8,5
17	19,5	4,7	220	280	90,5	1,16	8,34	0,488	88,7	89,1	9,0
18	22,9	4,9	215	280	89,2	1,28	9,52	0,522	88,3	91,5	6,4

Versuch Nr.	Reaktionsrohr		Tempe- ratur °C	Druck kg/cm ²	Zusammensetzung der Beschickung, Gewichtsprozent			$\frac{V}{F}$	Umge- setztes Äthylen %	α-Olefingehalt des Polymerisats, Molprozent	
	Länge m	lichte Weite mm			Äthylen	Kataly- sator	Lösungs- mittel			RCH=CH ₂	R ₂ C=CH ₂
19	19,5	4,7	210	280	88,0	1,44	10,56	0,610	91,6	90,8	7,4
20	19,5	4,7	210	280	88,7	1,36	9,94	0,564	83,2	88,5	6,0
21	30,5	6,3	190	280	85,1	2,14	12,76	0,698	92,5	89,5	2,7
22	30,5	6,3	180	280	82,4	2,51	15,09	0,823	86,1	91,2	2,0
23	15,2	3,2	215	178	73,8	1,43	24,77	0,604	42,0	90,0	0

Die Werte der Tabellen I und III sind graphisch in Fig. 3 dargestellt, in der der molprozentuale Anteil an geradkettigen α-Olefinen im Produkt in Abhängigkeit von dem Bruchteil x der Umwandlung des Äthylens in C₄- und höhere Polymerisate aufgetragen ist. Man sieht, daß für den gleichen Umwandlungsgrad des Äthylens zu Polymerisat die Menge an geradkettigen α-Olefinen im Polymerisationsprodukt beim Arbeiten mit der Rohrschlange gemäß der Erfindung immer größer ist als beim Arbeiten mit dem einzelnen Rühr-
autoklav.

Es ist aber nicht nur erforderlich, daß die hier be-

schriebene Umsetzung kontinuierlich in der erfindungs-
gemäß verwendeten Reaktionsschlange durchgeführt
wird, sondern es ist auch wesentlich, daß der Reak-
tionsdruck jederzeit über etwa 70 atü, vorzugsweise
auf mindestens etwa 140 atü, gehalten wird. Dies
ergibt sich aus der nachstehenden Tabelle IV. Diese
Tabelle ähnelt der Tabelle III. Als Lösungsmittel dient
n-Heptan. In den Versuchen Nr. 26 bis 30 wird als
Katalysator Aluminiumtriäthyl, in den Versuchen
Nr. 24, 25 und 31 Aluminiumtriisobutyl verwendet.
Die Werte der Tabelle IV sind ebenfalls graphisch in
Fig. 3 dargestellt.

Tabelle IV

Versuch Nr.	Reaktionsrohr		Tempe- ratur °C	Druck kg/cm ²	Zusammensetzung der Beschickung, Gewichtsprozent			$\frac{V}{F}$	Umge- setztes Äthylen %	α-Olefingehalt des Polymerisats, Molprozent	
	Länge m	lichte Weite mm			Äthylen	Kataly- sator	Lösungs- mittel			RCH=CH ₂	R ₂ C=CH ₂
24	15,2	3,2	215	57	56,91	1,56	41,53	0,887	33,0	73,2	4,5
25	15,2	3,2	185	59	57,30	1,45	41,25	0,913	24,0	63,8	6,8
26	22,9	4,9	215	59	88,0	1,46	10,54	0,576	90,0	59,2	30,6
27	22,9	4,9	215	59	92,2	0,92	6,88	0,383	27,0	74,5	14,2
28	22,9	4,9	185	59	90,0	1,20	8,80	0,475	39,0	71,7	16,6
29	22,9	4,9	215	105	87,5	1,40	11,10	0,586	86,8	72,2	18,1
30	22,9	4,9	215	175	89,2	1,29	9,51	0,445	90,2	83,6	11,9
31	15,2	3,2	215	178	73,8	1,43	24,77	0,604	42,0	90,0	7,0

Patentanspruch:

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von
überwiegend geradkettigen α-Olefinen mit 4 bis
40 Kohlenstoffatomen durch Polymerisieren von
Äthylen in Gegenwart von Trialkylaluminium als
Katalysator bei erhöhten Temperaturen und Drük-
ken in einem langgestreckten, röhrenförmigen
Reaktionsgefäß, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Polymerisation in Gegenwart von

etwa $1 \cdot 10^{-4}$ bis etwa $1 \cdot 10^{-2}$ Mol Katalysator je
Mol Äthylen bei Temperaturen von etwa 180 bis
220 °C und Drücken über etwa 70 atü, insbesondere
von mindestens etwa 140 atü, bei einem Um-
wandlungsgrad von mindestens 30,4% unter sol-
chen Bedingungen durchführt, daß eine Rück-
vermischung des durch das Reaktionsgefäß strö-
menden Reaktionsgemisches unterbunden wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

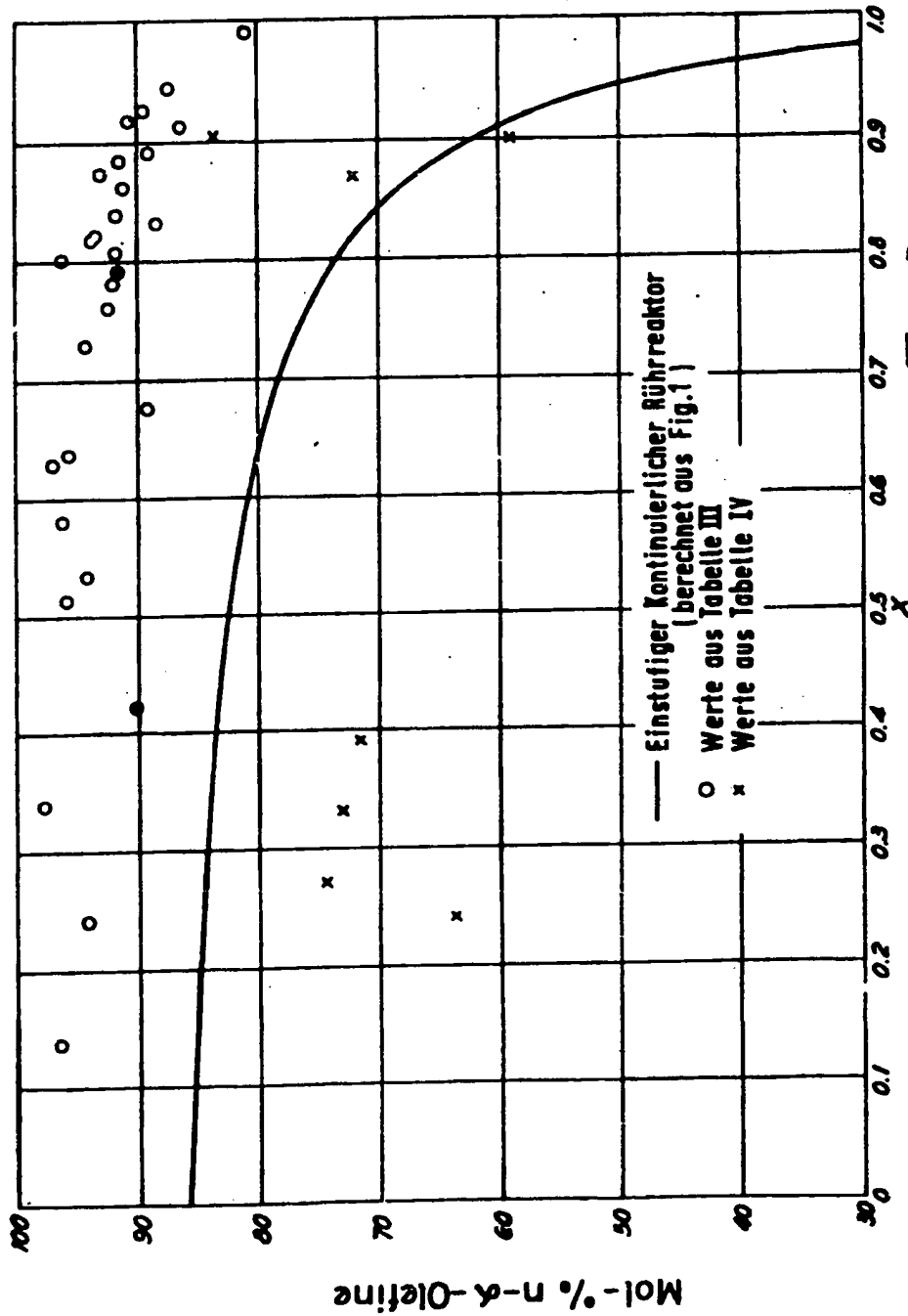


Fig. 3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.